

日本国特許庁
JAPAN PATENT OFFICE

06.07.2004

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出願年月日 2003年 7月10日
Date of Application:

出願番号 特願2003-272936
Application Number:
[ST. 10/C]: [JP 2003-272936]

REC'D 19 AUG 2004

PCT

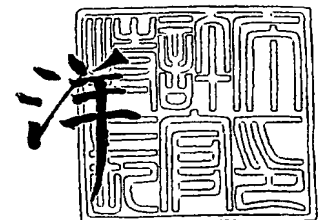
出願人 住友チタニウム株式会社
Applicant(s): 住友金属工業株式会社

PRIORITY DOCUMENT
SUBMITTED OR TRANSMITTED IN
COMPLIANCE WITH
RULE 17.1(a) OR (b)

2004年 8月 6日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小川



【書類名】 特許願
【整理番号】 S48X7PJ
【あて先】 特許庁長官殿
【国際特許分類】 B01J 35/02
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 下崎 新二
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 小笠原 忠司
【発明者】
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地 住友チタニウム株式会社内
 【氏名】 永岡 佐太延
【発明者】
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号 住友金属工業株式会
 社内
 【氏名】 正木 康浩
【特許出願人】
 【識別番号】 397064944
 【住所又は居所】 兵庫県尼崎市東浜町 1 番地
 【氏名又は名称】 住友チタニウム株式会社
【特許出願人】
 【識別番号】 000002118
 【住所又は居所】 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号
 【氏名又は名称】 住友金属工業株式会社
【代理人】
 【識別番号】 100081352
 【住所又は居所】 東京都中央区日本橋本町 4 丁目 4 番 2 号東山ビル 広瀬内外特許
 事務所
 【弁理士】
 【氏名又は名称】 広瀬 章一
【手数料の表示】
 【予納台帳番号】 000365
 【納付金額】 21,000円
【提出物件の目録】
 【物件名】 特許請求の範囲 1
 【物件名】 明細書 1
 【物件名】 図面 1
 【物件名】 要約書 1
 【包括委任状番号】 0306102
 【包括委任状番号】 9708159

【書類名】特許請求の範囲**【請求項 1】**

加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を基材に接触させて基材表面に金属酸化物前駆体の被膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して前記前駆体を金属酸化物に転化させる焼成工程とを含む、金属酸化物被膜の成膜方法であって、

蒸着工程において、使用する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から 3 秒以内に基材と接触させることを特徴とする金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 2】

蒸着工程が、連続的に移動する基材に対して加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を噴射することによって行われ、加水分解性金属化合物の蒸気の噴射流と水蒸気の噴射流とが基材に到着する前に交差させることにより前記混合を行う、請求項 1 に記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 3】

加水分解性金属化合物の蒸気を基材進行方向に対して逆向きに配置された多孔式ノズルから噴射し、水蒸気をスリット式ノズルから噴射する、請求項 2 に記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 4】

基材面に対する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気の噴射流中心線の角度（それぞれ、 θ_M と θ_{H_2O} とする）が、 $30^\circ \leq \theta_M \leq 80^\circ$ かつ、 $\theta_M > \theta_{H_2O}$ を満たし、加水分解性金属化合物の蒸気流速 > 水蒸気流速である、請求項 2 または 3 に記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 5】

加水分解性金属化合物の蒸気が金属塩化物である、請求項 1 ～ 4 のいずれかに記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 6】

金属塩化物が $TiCl_4$ 蒸気であり、蒸着工程における基材温度が $150 \sim 250^\circ C$ であり、焼成工程における加熱温度が $300 \sim 600^\circ C$ である、請求項 5 に記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 7】

蒸着工程に供給する $TiCl_4$ 蒸気と水蒸気の比率が $H_2O/TiCl_4$ モル比 $= 0.05 \sim 4$ となる割合である、請求項 6 に記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 8】

金属酸化物被膜が光触媒として機能するものである、請求項 1 ～ 7 のいずれかに記載の金属酸化物被膜の成膜方法。

【請求項 9】

連続的に移動する基材の表面に 2 種類の蒸気の反応により生ずる被膜を形成するための蒸着装置であって、多孔式ノズルとスリット式ノズルとを備え、これらのノズルが、それらからの噴射流が互いに交差する向きに配置されていることを特徴とする蒸着装置。

【請求項 10】

多孔式ノズルが基材の進行方向に対して逆向きに配置されている、請求項 9 に記載の蒸着装置。

【請求項 11】

2 種類の蒸気が加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気であり、加水分解性金属化合物の蒸気が多孔式ノズルから、水蒸気がスリット式ノズルから噴射される、請求項 9 または 10 に記載の蒸着装置。

【請求項 12】

多孔式ノズルの中心軸と基材面との角度 θ_1 が $30 \sim 80^\circ$ であり、スリット式ノズルの中心軸と基材面との角度 θ_2 は θ_1 より小さい、請求項 11 に記載の蒸着装置。

【書類名】明細書

【発明の名称】金属酸化物被膜の成膜方法および蒸着装置

【技術分野】

【0001】

本発明は、基材表面にCVD（化学蒸着）法によって光触媒作用を示す酸化チタン被膜のような金属酸化物の被膜を形成する方法と、この被膜形成に使用するのに適した蒸着装置とに関する。

【背景技術】

【0002】

酸化チタンが示す光触媒作用は、防臭、抗菌、防汚等さまざまな環境浄化に有効であることが注目され、実用化が進んでいる。酸化チタンの光触媒作用を発揮させるため、各種の基材に酸化チタン光触媒の被膜を形成した酸化チタン光触媒複合材が開発されている。

【0003】

光触媒用の酸化チタン被膜の実用的な成膜方法は、塗布法とCVD法とに大別される。CVD法は、薄膜で十分に高い光触媒活性を基材に付与することができ、寿命の長い光触媒機能部材を形成することができる。

【0004】

代表的なCVD法による酸化チタン被膜の成膜は、基材表面において四塩化チタン(TiCl_4)の蒸気を水蒸気と反応させて加水分解し、酸化チタン前駆体の被膜を形成し、この前駆体を次に焼成により酸化チタンに変換させることによって行われる。原料として、 TiCl_4 の代わりにチタンアルコキシド等の他の加水分解性チタン化合物も使用できるが、工業的には、安価で沸点の低い TiCl_4 の使用が有利である。

【0005】

TiCl_4 を原料とするCVD法による酸化チタン光触媒被膜の成膜に関して、特開2000-262904号公報および特開2000-266902号公報には、焼成時の基材加熱温度を500~900℃とする方法が開示されている。 TiCl_4 の加水分解に必要な H_2O は、大気に含まれる水蒸気から供給される。即ち、 H_2O の供給は周囲雰囲気から、または所望により加湿した大気を蒸着室内に供給することにより行われる。この方法で成膜された酸化チタン被膜は、光触媒活性を有するものの、活性はさほど高くない。さらに、結晶子径が大きいと、平滑面が得られない、密着性が悪く剥がれやすいといった難点もあった。

【特許文献1】特開2000-262904

【特許文献2】特開2000-262902

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0006】

TiCl_4 を原料とするCVD法による酸化チタン被膜の成膜では、 TiCl_4 蒸気と水蒸気（即ち、それぞれ気体状の TiCl_4 と H_2O ）の反応性が非常に高く、互いに接触した瞬間から加水分解反応が進行するため、原料である TiCl_4 蒸気が、本来蒸着すべき目的の基材に到着する前に、気相中（蒸着室の空間内）で反応が起こって粉体が生成し、 TiCl_4 蒸気が消費されてしまう。その結果、基材上での成膜速度が遅い、 TiCl_4 利用率が低い、といった問題があった。

【0007】

CVD法により酸化チタン光触媒複合材を工業生産するには、上記の問題がなく、かつ大面積の基材表面に均一な膜厚の酸化チタン被膜を連続的に成膜できる蒸着方法が求められる。しかし、従来の蒸着方法では、 TiCl_4 蒸気と水蒸気との気相中での反応を効果的に防止することができないため、十分な生産性と TiCl_4 利用率を得ることができず、酸化チタン被膜の膜厚も不均一になっていた。さらに、気相中での反応により生成した粉体が蒸着中の基材表面に付着して、製造された製品（酸化チタン光触媒複合材）の外観を低下させるという問題があることもわかった。

【0008】

従って、CVD法による酸化チタン光触媒複合材の工業生産にとって、均一成膜が可能で、生産性とTiCl₄利用率の高い新たな成膜方法とそれに用いる蒸着装置を提供することが求められている。

【課題を解決するための手段】

【0009】

前述したように、TiCl₄の加水分解を利用したCVD法による酸化チタン被膜の成膜では、TiCl₄蒸気と水蒸気との反応性が非常に高く、TiCl₄蒸気が基材に到着する前に気相中（蒸着室空間内）で水蒸気との反応が起こることにより、さまざまな問題が発生していた。これを防止するには、TiCl₄蒸気と水蒸気との接触を、気相中での反応が極力起こらないように制御する必要がある。

【0010】

しかし、従来法では大気中の水蒸気を利用して、周囲雰囲気または大気から水蒸気を供給するのが普通であり、蒸着室内における水蒸気の濃度分布は一様であるか、変化が小さかった。そのため、蒸着室内に供給されたTiCl₄蒸気は、すぐに周囲に存在する水蒸気と反応してしまい、気相中での反応を抑制することができなかった。つまり、従来法では、TiCl₄蒸気と水蒸気との接触をコントロールすることは考慮されていなかった。

【0011】

本発明者らは、原料のTiCl₄蒸気と水蒸気との接触をコントロールすることで気相中でのTiCl₄とH₂Oとの反応の進行を抑制するという新たな着眼点にたつて検討を重ねた。その結果、TiCl₄蒸気と水蒸気の両方をノズルから噴射することによって、これらの接触と混合の時点をコントロールすることができ、それによって可能となった、上記2種類の蒸気の混合から混合蒸気の基材への接触までの経過時間を制御することによって、気相中でTiCl₄とH₂Oとの反応が進行するのを著しく抑制できることが判明した。

【0012】

具体的には、TiCl₄蒸気を水蒸気との混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させると、基材表面以外で反応が起こることが抑制され、成膜速度やTiCl₄の利用率の著しい改善が達成されると共に、膜厚が均一で外観が良好な酸化チタン被膜を成膜できることが判明した。

【0013】

その理由は完全には解明されていないが、上記のように2種類の蒸気の衝突による接触・混合から基材到達までの時間を制限することにより、マクロ的には混合していても、ミクロ的には完全に混合されていない状態で（従って、TiCl₄とH₂Oとの反応が抑えられた状態で）基材表面に到達するためではないかと考えられる。また、TiCl₄蒸気が基材と接触する確率が高いことが、成膜速度の向上に寄与していることも考えられる。

【0014】

なお、上記効果が得られるのはTiCl₄とH₂Oとの反応による蒸着に限られない。TiCl₄の代わりに、他の金属塩化物、またはアルコキシド等の塩化物以外の他の加水分解性金属化合物を使用した場合にも、程度は異なるものの、蒸着原料（金属化合物）の利用率向上や被膜の均一性および外観の向上が得られる。

【0015】

本発明は第一に、加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を基材に接触させて基材表面に金属酸化物前駆体の被膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して前記前駆体を金属酸化物に転化させる焼成工程とを含む、金属酸化物被膜の成膜方法であって、蒸着工程において、使用する加水分解性金属化合物の蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から3秒以内に基材と接触させることを特徴とする金属酸化物被膜の成膜方法（以下、第1発明ともいう）である。

【0016】

上記の成膜方法を工業的に実施する場合、基材を連続的に移動させながら蒸着工程と焼成工程を順に受けさせる連続式作業とすることが、生産性の点で有利である。本発明の方法では、連続的に移動する基材に対して加水分解金属化合物の蒸気と水蒸気とを噴射する

ことにより、蒸着工程を行うことが好ましい。その場合、加水分解性金属化合物の蒸気の噴射流と水蒸気の噴射流とを、基材に到着する前に交差させることにより、前記混合を行うことができ。その際、加水分解性金属化合物の蒸気を基材進行方向に対して逆向きに配置された多孔式ノズルから噴射し、水蒸気はスリット式ノズルから噴射することが好ましい。

【0017】

第1発明において、蒸着原料の加水分解性金属化合物は、好ましくは金属塩化物（例、 TiCl_4 ）であるが、金属アルコキシド（例、テトラアルコキシチタン）も使用することができる。金属種もTiに限定されるものではなく、Si、Sn、Zr、Zn、Sb、In、W、Taなどの各種の金属の酸化物被膜の成膜に第1発明を適用することができる。

【0018】

第1発明の方法により成膜できる金属酸化物の例としては、光触媒作用を示すものとして、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛、酸化ジルコニウム、酸化タングステンなどがある。周知のように、光触媒活性を高めるか、または変化させるために、微量のドーパ元素を含有させることができる。光触媒以外の金属酸化物の例として、これらに限られないが、透明導電膜として有用なITO（錫含有酸化インジウム）およびアンチモン含有酸化錫、絶縁膜となる酸化ケイ素などが挙げられる。なお、光触媒作用を示す金属酸化物の一部は、光触媒以外の用途にも使用可能である。例えば、酸化亜鉛は、紫外線吸収剤や導電膜としても利用可能である。

【0019】

ITOのように2種以上の金属の酸化物の被膜を成膜する場合、加水分解性金属化合物の蒸気は2種以上の金属の加水分解性金属化合物を含有する。金属酸化物被膜にドーパ元素を含有させる場合も同様である。

【0020】

本発明は第二に、連続的に移動する基材の表面に2種類の蒸気の反応により生ずる被膜を形成するための蒸着装置であって、多孔式ノズルとスリット式ノズルとを備え、これらのノズルが、それらからの噴射流が互いに交差する向きに配置されていることを特徴とする蒸着装置（以下、第2発明ともいう）である。

【0021】

第2発明に係る蒸着装置は、第1発明に係る金属酸化物被膜の成膜方法以外にも、2種類の蒸気間の反応により生成する他の各種材料のCVD法による成膜に広く利用することができる。特に、原料蒸気間の反応性が高いことで問題を生じている場合に有効である。第1発明に関して上述した金属酸化物以外の被膜の例としては、塩化ガリウムまたはトリメチルガリウムとアンモニアとの反応による窒化ガリウム（青色発光ダイオード）、アルシンとトリメチルガリウムとの反応によるヒ化ガリウム（化合物半導体）、モノシランとプロパンとの反応による炭化ケイ素（化合物半導体その他）などが挙げられる。

【発明の効果】

【0022】

本発明により、基材を移動させながら連続的に蒸着を行って酸化チタン被膜を成膜する工業化に適した方法で、基材の幅方向において均一で、かつ光触媒活性が高く、粉体付着が少なく外観の良好な酸化チタン被膜を、良好な TiCl_4 利用率と高い成膜速度で成膜することが可能となった。従って、本発明は高性能の酸化チタン光触媒複合材を低コストで連続量産することを可能にする。

【0023】

また、本発明の成膜方法は酸化チタン以外の他の金属酸化物の成膜にも応用でき、さらに本発明の蒸着装置は、2種類の蒸気の反応により生成する金属酸化物以外の他の材料の成膜にも応用できる。それにより、均一性と密着性の良好な金属酸化物被膜を良好な原料利用率で成膜することが可能となるので、本発明は、光触媒に限らず、各種の薄膜利用技術に広く応用できるという利点もある。

【発明を実施するための最良の形態】

【0024】

以下では、 TiCl_4 蒸気と H_2O 蒸気との反応による酸化チタン被膜の成膜、即ち、第1発明における加水分解性金属化合物が TiCl_4 である場合を例にとって、第1発明と第2発明を詳しく説明する。但し、上述したように、第1発明では他の加水分解性金属化合物を使用することができ、第2発明では、2種類の蒸気は、反応して被膜が形成できれば特に制限されるものではない。

【0025】

第1発明では、 TiCl_4 蒸気と水蒸気（即ち、それぞれ気体状の TiCl_4 と H_2O ）を基材に接触させて基材表面に酸化チタン前駆体膜を形成する蒸着工程と、この基材を次に酸化性雰囲気中で加熱して基材表面に酸化チタン光触媒の被膜を形成する焼成工程とを含む、酸化チタン光触媒複合材の製造方法において、蒸着工程に用いる TiCl_4 蒸気と水蒸気を予め混合し、混合蒸気を混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させる。

【0026】

この事前の混合を行う手段は特に制限されないが、混合から基材の接触までの時間が3秒以内であるため、実際には、蒸着室内で2種類の蒸気を混合するのが現実的である。そして、その混合蒸気を混合から3秒以内に基材に接触させるためには、 TiCl_4 蒸気と水蒸気をいずれもノズルから基材に向かって噴射し、2つの蒸気噴射流を、基材に到達するまでに互いに交差させることによって混合を行えばよい。

【0027】

その場合、基材を一方向に連続的に移動させて蒸着室を通過させることにより基材に連続的に蒸着を施すことができる。即ち、基材を連続的に移動させながら、 TiCl_4 蒸気と水蒸気を、2つの噴射流が互いに交差するように基材に向かって噴射することにより、混合蒸気を混合から3秒以内、好ましくは1秒以内に基材と接触させるという第1発明の条件を満たしつつ、連続操作による成膜を実施することができる。この方法は作業効率がよく、工業的な酸化チタン光触媒複合材の製造に適している。

【0028】

混合ガスの混合から基材接触までの時間は、例えば、次の方法で測定できる。まず、蒸着室の内部に（あるいは適当な観察窓を通して）噴射流が観察できるようにビデオカメラを設置する。先に、水蒸気噴射流を形成しておき、この噴射流に交差するように TiCl_4 蒸気の噴射流を噴射させる。 TiCl_4 蒸気の噴射開始直後にその噴射流が交差点（混合点）から基材に到達する時間を、録画映像から求めることができる。高速度撮影が可能なビデオカメラであれば、この到達時間を精度良く測定できる。 TiCl_4 蒸気の噴射開始時の測定が困難であれば、停止時でも測定可能である。あるいは、噴射中の TiCl_4 蒸気の噴射流の圧力を瞬間的に変動させる（圧力にノイズを入れる）ことでも、前記到達時間を測定することができる。

【0029】

TiCl_4 蒸気と水蒸気の混合が起こってから基材に接触するまでの時間が3秒を超えると、混合ガスが基材に到達する前の気相中での反応が著しくなり、粉体が発生する比率が大幅に高まる。発生した粉体は、一部基材表面に残留するが、大半は噴射流の流れに乗って蒸着室から排気されてしまう。こうして TiCl_4 蒸気の大部分が無駄になるため、基材表面での成膜速度が遅くなり、 TiCl_4 利用率が著しく低下する。粉体の一部は基材表面に付着するが、膜になっていないため剥がれ易く、剥がれた場合と付着したままの場合のいずれも、膜の外観、特に平滑性を悪化させる。

【0030】

本発明における上述した蒸着工程に使用できる蒸着装置の1例の概要を図1に示す。図1の蒸着装置は、載置した基材1を連続的に一方向に移動させることができるコンベア等の搬送部材2と、蒸気排気口3を備えた上部壁面部材4とから構成される。上部壁面部材4を貫通して、2つの蒸気噴射ノズル5、6が、互いに交差する噴射流を形成するように配置されている。図示例では、より垂直に近い角度で配置した上部ノズル5と、より水平に近い角度で配置した下部ノズル6である。これらのノズルは、いずれも基材の全幅に蒸

気を噴射できるもの、例えば、スリット式ノズルまたは多孔式ノズル、であることが好ましい。

【0031】

上部壁面部材 4 の両側の端面にはそれぞれ邪魔板 7、8 が、下部の搬送部材との間に基材が通る隙間を残して取付けられている。搬送部材 2 と上部壁面部材 4 と両側の邪魔板 7、8 とで囲まれた空間が蒸着室 9 である。図示例では、蒸着室内の空間を小さくするためのガイド 10 が上部壁面部材 4 に取付けられている。それにより、ノズル 5、6 からの噴射流をより効率的に基材と接触させ、かつスムーズに排気口へ導くことができる。

【0032】

図示していないが、この蒸着装置の基材の進行方向前方に焼成炉を設け、蒸着装置内で蒸着を受けた基材は、次に焼成炉に進んで焼成を受けるようにすることにより、本発明の酸化チタン光触媒複合材を連続的に製造することができる。

【0033】

CVD法といった蒸着法では、基材と原料蒸気との接触が均一にならないと、基材へ形成される蒸着膜の厚みは不均一となる。特に、図示のように、基材を連続的に移動させながら蒸着工程を実施する場合は、原料である TiCl_4 蒸気と水蒸気との混合から混合蒸気の基材への接触までを、基材進行方向に垂直な方向（基材の幅方向、以下では単に幅方向ともいう）に対して均一にすることが求められる。

【0034】

本発明者らはこの問題を克服するため、基材の幅方向に均一に原料蒸気を噴射する方法について種々のノズルとその組み合わせについて検討した。その結果、 TiCl_4 蒸気を基材進行方向に対して逆向きに配置した多孔式ノズルから噴射し、水蒸気を TiCl_4 蒸気の噴射流と交差する向きに配置したスリット型ノズルから噴射することによって、最も基材に均一に成膜が行えることを見いだした。

【0035】

このように噴射流が互いに交差するように配置した多孔式ノズルとスリット式ノズルとを設けた蒸着装置が本発明の第 2 発明である。この蒸着装置は多様な材料を原料とする CVD法による成膜に利用することができる。

【0036】

噴射ノズルが 1 個だけである場合、スリット式ノズルを幅方向に配置すると、幅方向に均一な噴射状態を得ることができる。しかし、噴射流が互いに交差するように 2 つの噴射ノズルを配置した場合には、噴射ノズルが 2 つともスリット式ノズルの組み合わせでは、蒸気を幅方向に均一に混合することは困難で、僅かなノズルの幾何学的配置のずれ、スリットの間隙の違い、蒸気噴射量の変動等の要因によって、成膜状態は不均一なものとなり、成膜の安定性も低くなる。

【0037】

これに対して、スリット式ノズルと多孔式ノズルの組み合わせでは、スリット式ノズルから噴射されるカーテン状の噴射流を、多孔式ノズルの縦列状に並んだノズル孔から噴出する噴射流が突き破る形で 2 種類の蒸気の混合が起こり、幅方向の成膜状態はより均一性が高くなることが判明した。

【0038】

2 つの噴射ノズルの配置は多様な配置が可能であるが、2 つのノズルからの噴射流が基材と接触する前に交差して衝突し、蒸気の混合が起こった後、3 秒以内に基材に到達するように配置する。スリット式および多孔式のどちらのノズルを上側としても良いが、多孔式ノズルを上部ノズルとする方が、より均一に成膜を行うことができる。

【0039】

上部の多孔式ノズルは、基材の進行方向に対して逆向き（後ろ向き）に傾けて配置することが、基材の移動に伴って拡散する蒸気量が減少する点で好ましい。そして、この上部の多孔式ノズルから TiCl_4 蒸気を噴射し、下部のスリット式ノズルから水蒸気を噴射することが好ましい。こうすると、 TiCl_4 蒸気を噴射する上部ノズルの方が垂直により近いこ

とから、基材面に対する TiCl_4 蒸気と水蒸気の噴射流中心線の角度（それぞれ、 θ_M と $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ とする）は $\theta_M > \theta_{\text{H}_2\text{O}}$ となる。なお、この基材面に対する噴射流中心線の角度とは、基材面に対するノズル軸線方向の角度に等しい。

【0040】

TiCl_4 蒸気を噴射する上部の多孔式ノズルの基材に対する角度（即ち、 TiCl_4 蒸気の噴射流中心線の角度、上記 θ_M 、図1では θ_1 と表示）は、 $30^\circ \leq \theta_M \leq 80^\circ$ とすることが好ましい。 θ_M を 30° 以上とするのは、 TiCl_4 を基材面に対してより高角度で噴射する方が、基材接触までの距離が短くなって、蒸気の拡散が少なく、より高い成膜速度が得られるためである。 $\theta_M \leq 80^\circ$ とするのは、噴射角度が 90° に近づくと、気相中で発生する粉末の基材に付着する量が大幅に増加するためである。 θ_M はより好ましくは $45 \sim 75^\circ$ である。 $\theta_{\text{H}_2\text{O}}$ （図1では θ_2 と表示）は、 θ_M より小さければよいが、好ましくは $10 \sim 40^\circ$ である。

【0041】

ノズルから噴出される蒸気流速に着目すると、上部ノズルの蒸気流速>下部ノズルの蒸気流速（従って、上の例では TiCl_4 蒸気流速>水蒸気流速）とすることが望ましい。上部ノズルの蒸気流速<下部ノズルの蒸気流速であると、上部ノズルから噴射される蒸気流が下部ノズルから噴射される蒸気流に負けてしまい、上部ノズルから噴射される蒸気が基材に接触する確率が低下し、基材への成膜速度が低下する。

【0042】

多孔式ノズルから TiCl_4 蒸気を噴射する場合、ノズル間ピッチは $3 \sim 10 \text{ mm}$ とすることが好ましい。多孔式ノズルのピッチが広すぎると、このノズルから噴射される TiCl_4 蒸気噴射流がスリット式ノズルから噴射される水蒸気の一様な噴射流と混合しない部分が生じ、ピッチが狭すぎると上方からの TiCl_4 蒸気噴射流が横方向に均質に（スリット噴射流的に）なってしまい、「スリット式と多孔式の組み合わせ」による適度な混合が得にくくなる。

【0043】

TiCl_4 蒸気と水蒸気を用いた酸化チタン被膜の蒸着において、気相中での核生成による粉体生成をゼロにすることは困難である。しかし、気相中で発生した粉体の基材への再付着を防止するために、図1に示すように、蒸着室9の蒸気噴射方向の先端付近に蒸気排気口3を設け、強制的に反応蒸気を吸引する機構を設置することや、蒸気噴射ノズルおよび排気口の外側に反応蒸気の拡散を防止する邪魔板7、8を設置することで、粉体の基材への付着を大幅に減少することが可能である。

【0044】

さらに、原料蒸気の利用効率を高めるために、蒸着室9の蒸気通過断面積を小さくするガイド10を設置し、反応蒸気と基材の接触効率を高めることで、より効率良く蒸着を行うことができる。

【0045】

図示するような2個の蒸気噴射ノズルと排気口からなるセットを、基材の進行方向に直列に2セット以上配置して蒸着を行うことで、基材の進行速度を増加させ、生産速度を向上させることも可能である。その場合、邪魔板は、全セットを並べた両端の2箇所だけに設けてもよく、各セットの両端にそれぞれ設けてもよい。

【0046】

蒸着原料である TiCl_4 蒸気および水蒸気は、いずれもその蒸気を適当な気体で希釈した希釈蒸気の状態では蒸着に供給することが、成膜速度や TiCl_4 の利用率の点で好ましい。希釈蒸気中の原料蒸気濃度が高すぎると、気相中での反応の割合が増加し、原料 TiCl_4 の使用効率が低下し、基材への成膜速度が低下する。蒸着に供給する希釈蒸気中の TiCl_4 および H_2O の濃度は、各々 $0.1 \sim 10\%$ の範囲が好ましい。希釈用の気体として、乾燥空気や不活性ガス（例、窒素、アルゴン）が使用できる。

【0047】

供給する TiCl_4 蒸気と水蒸気の比率は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ のモル比が $0.05 \sim 4$ となるようにす

ることが好ましい。このモル比が0.05未満では、 TiCl_4 が少なすぎて、成膜速度が低下する。このモル比が4より大きくなると、気相中での粉体生成に TiCl_4 が消費される割合が増加し、 TiCl_4 の利用率が低下する上に、基材への粉体付着量が増加し、製品の外観を損ねる結果となる。上記モル比は、より効率的な成膜を可能にするため 0.1~3 の範囲とすることがより好ましい。

【0048】

蒸着原料が TiCl_4 である場合の蒸着工程における基材温度は 150~250 °C の範囲が好ましい。基材温度が150 °Cより低いと、均一膜が形成されず、粉体状の蒸着形態となり、膜と基材との密着性が低下する。一方、250 °Cを越えると、蒸着される酸化チタン被膜を形成する結晶粒子の粗大化が進行し、光触媒活性が低下してくると共に、基材との密着性の低下もみられる。この基材温度は、 TiCl_4 と H_2O との混合蒸気が基材と接触する時点の温度であり、蒸着室内の全体、特に上流側で、この基材温度が維持される必要性は必ずしもない。基材温度は、蒸着工程の前に適当な加熱手段で基材を予熱する、基材を搬送する部材に加熱手段を設ける、蒸着室内の温度で基材を加熱する、といった1または2以上の適当な手段により調節できる。蒸着室内の温度は、 TiCl_4 蒸気と水蒸気が凝縮しないような温度とする。

【0049】

本発明の方法により、 SiO_2 、 SnO_2 および／または ZrO_2 との複合膜を製造する場合は、供給する TiCl_4 蒸気またはその希釈蒸気中に、Si、Snおよび／または Zr のハロゲン化物の蒸気を混入させてから、水蒸気と混合することにより、より均一に混合された酸化チタンとの複合膜を得ることが可能である。また、異種遷移金属のドーピングを行う場合も同様に、供給する TiCl_4 蒸気またはその希釈蒸気中に、遷移金属ハロゲン化物または遷移金属オキシハロゲン化物を混入してから、水蒸気と混合することで、原子レベルで均一にドーピングされた酸化チタン被膜を得ることができる。

【0050】

蒸着工程の後、蒸着により酸化チタン前駆体膜が表面に形成された基材を焼成工程で加熱し、酸化チタン前駆体を少なくとも部分的に結晶質の酸化チタンに変換して、表面に酸化チタン被膜を有する酸化チタン光触媒複合材を得る。焼成工程での加熱温度は、光触媒活性の高いアナターゼ型の酸化チタン結晶が生成するように、300~600 °C とすることが好ましく、より好ましくは 400~500 °C である。600 °C より高温で焼成すると、得られる酸化チタンの結晶型にルチル相が現れ、触媒活性が低下してくる。300 °C 以下では結晶化が不十分で、高い触媒活性を得ることができない。焼成雰囲気は特に制限されないが、大気雰囲気で十分である。

【0051】

蒸着原料が TiCl_4 以外である場合、蒸着条件は適宜変更すればよい。また、被膜が酸化チタン以外である場合には、焼成条件も最適の性能を持つ酸化チタン被膜が形成されるように適宜変更しうる。

【0052】

基材の材質は、焼成に耐えることができれば特に制限されない。本発明の方法は気相蒸着を利用するため、種々の形態の基材に均一に蒸着を行うことが可能である。例えば、板状のガラス、セラミックス、金属、およびガラスクロス、ガラスフィルターなどの繊維状、多孔質セラミックス、球状、小石、破碎片等の異形状の基材に対しても均一に蒸着を行うことが可能である。酸化チタン被膜の膜厚は特に制限されないが、十分な光触媒活性を示すには30 nm 以上であることが好ましく、300~1000 nm の範囲内とするのが普通である。もちろん、特に被膜の用途が光触媒以外である場合、金属酸化物被膜の厚みも用途に応じて適宜選択しうる。

【実施例1】

【0053】

横向きに配置した石英管の内部に基材となる石英板を水平面に対して20° の角度に配置し、石英管の一方の端部から蒸着原料である TiCl_4 蒸気と水蒸気を単オリフィスのノズル

から吹き込み、他端から排気することにより、蒸着試験を行った。

【0054】

TiCl₄ 蒸気はアルゴンで、水蒸気は乾燥空気それぞれ希釈し、いずれも3%濃度の希釈蒸気の状態に吹込みに使用した。蒸気吹込み前の管内雰囲気はアルゴンであった。基板温度は、管内を外部ヒーターにより180℃に加熱することにより180℃とした。TiCl₄ 蒸気または水蒸気の凝縮を防ぐために、各希釈蒸気は、石英管入口までの配管を60℃に加熱することにより加熱した。2個のノズルは、それらからの噴射流が石英管内で互いに交差するよう傾けて配置し、H₂O/TiCl₄ のモル比=0.5 となるようにノズルからの蒸気吹込み量を調整した。

【0055】

本例では、石英管内で基板の位置を変更して、TiCl₄ 蒸気と水蒸気との混合から基板接触までの時間を変化させた。この時間を、蒸気の吹込み開始時に、外部から石英管を高速度撮影が可能なビデオカメラで撮影することにより測定した。蒸着処理は蒸気の吹込み開始から3分間続けた。

【0056】

その後、石英管から基材の石英板を取り出し、大気雰囲気の加熱炉で500℃に60分間加熱することにより焼成して、基材表面にアナターゼ型結晶質の酸化チタン被膜を形成した。

【0057】

形成された酸化チタン被膜の膜厚を、被膜の一部を強制的に剥離し、生じた基材表面との段差を表面粗さ計により測定することによって求めた。この膜厚を蒸着時間で除して、成膜速度を算出した。また、この酸化チタン被膜の膜厚から膜中のTi原子のモル量を求め、供給したTiCl₄ 蒸気のモル量に対する比率としてTiCl₄ 利用率を算出した。以上の結果を表1にまとめて示す。この結果から、TiCl₄ 蒸気と水蒸気との混合から基板接触までの時間が3秒を超えると、成膜速度とTiCl₄ 利用率が著しく低下することがわかる。この時間が1秒以下であると、成膜速度とTiCl₄ 利用率が非常に高くなる。

【0058】

【表1】

混合から基材接触 までの時間[sec]	成膜速度 [nm/min]	TiCl ₄ 利用率 [%]
0.5	200	12
0.8	125	8
1	100	6
2	50	3
3	30	2
5	10	0.6
10	7	0.4

【実施例2】

【0059】

実施例1に従って蒸着と焼成を行ったが、本例では、石英管内の基材の位置を、TiCl₄ 蒸気と水蒸気との混合から基板接触までの時間が2秒となる位置に固定し、基材温度を100～500℃の範囲で変化させた。基材温度は、石英管を外部から電気炉で加熱することに

よって所定の温度にコントロールした。実施例 1 と同様の目的で、石英管入口までの各希釈蒸気の配管を 60℃ 以上に加熱した。

【0060】

形成された酸化チタン被膜の光触媒活性を、次に述べるアルデヒド分解試験により評価した。また、酸化チタン被膜の密着性をテープ剥離試験により試験し、○：剥離なし、×：剥離あり、として評価した。これらの試験結果を基材温度と共に表 2 に示す。

【0061】

アルデヒド分解試験（光触媒活性の測定）

40 mm 角の正方形の基材を石英製の反応セルに入れて、閉鎖循環ラインに接続し（合計内体積約 3.0 L）、酸素を 20 vol% 含む窒素ガスでアセトアルデヒドを希釈したガス（アセトアルデヒド濃度：250 ppm）を系内に導入した。このガスを循環させながら、水銀ランプからの紫外線を照射した。紫外線照射量は 4 mW/cm^2 であった。反応の追跡は、アセトアルデヒドが分解して生成する二酸化炭素の濃度を、循環ラインに接続した自動ガスクロマトグラフで経時的に測定することにより行った。光触媒活性は二酸化炭素の生成速度から評価した。

【0062】

【表 2】

基材加熱温度 [℃]	アルデヒド分解速度 [ppm/min]	密着性
100	1.75	×
150	1.80	○
200	1.95	○
250	1.10	○
300	0.25	○
350	0.23	×
400	0.21	×
500	0.18	×

表 2 の結果が示すように、基材温度が 150～250℃ の範囲であると、アルデヒド分解速度（光触媒活性）が高く、酸化チタン被膜の密着性にも優れていた。基材温度が低すぎると密着性が低下した。密着性は、基材温度が 350℃ 程度までは得られるが、基材温度が 250℃ を超えると光触媒活性が低下した。

【実施例 3】

【0063】

実施例 2 と同様に蒸着と焼成を行ったが、本例では、基材温度は実施例 1 と同様に 180℃ であり、石英管に吹き込む TiCl_4 蒸気と水蒸気との比率（ $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比）を変化させた。

【0064】

形成された酸化チタン被膜の成膜速度および光触媒活性をそれぞれ実施例 1 および 2 に記載したようにして測定した結果を表 3 に示す。表 3 からわかるように、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比が 5 より大きくなると成膜速度が低下した。成膜速度と光触媒活性の点からは、このモル比が 3 以下であることが好ましく、特にモル比 0.5 前後で成膜速度と光触媒活性のい

れも最高となった。

【0065】

【表3】

H ₂ O/TiCl ₄ モル比	アルデヒド分解速度 [ppm/min]	成膜速度 [nm/min]
0.1	0.79	50
0.5	1.95	200
1	1.56	150
2	1	130
3	0.85	110
5	0.79	75
10	0.83	50

【実施例4】

【0066】

実施例2と同様に蒸着と焼成を行ったが、本例では、基材温度は実施例1と同様に180℃であり、石英管に吹き込むTiCl₄ 希釈蒸気のTiCl₄ 濃度を0.05～20%の範囲内で変化させた。希釈水蒸気の水蒸気濃度は、H₂O/TiCl₄ モル比が0.5 となるように調節した。

【0067】

形成された酸化チタン被膜の成膜速度およびTiCl₄ 利用率を実施例1に記載したようにして測定した結果を表4に示す。表4に示すように、TiCl₄ 濃度が0.1～10%の範囲内で、成膜速度とTiCl₄ 利用率が良好となった。TiCl₄ 濃度が低すぎると成膜速度が低下し、高すぎるとTiCl₄ 利用率が低下した。

【0068】

【表4】

TiCl ₄ 濃度 [%]	成膜速度 [nm/min]	TiCl ₄ 利用率 [%]
0.05	40	6
0.1	100	7
1	140	8
2	220	12
5	120	7
10	140	4
20	130	2

【実施例 5】

【0069】

図 1 に示した、上部および下部の 2 つの蒸気噴出ノズルを備えた蒸着装置を用いて、幅 210 mm、長さ 300 mm の基材を連続的に 1 方向に移動させながら基材の連続蒸着を行った。使用した基材はガラスクロスであり、この基材の移動速度（送り速度）は 15 cm/min であった。基材は予熱して、蒸気接触時の基材温度が 180 °C となるようにした。

【0070】

上部ノズルからは TiCl_4 蒸気を、下部ノズルからは水蒸気を噴射した。どちらの蒸気も、 TiCl_4 または H_2O 濃度が 2 % となるように、 TiCl_4 蒸気はアルゴンで、水蒸気は乾燥空気で希釈した希釈蒸気を使用した。蒸気噴射量は、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比が 0.5 となるように調整した。各蒸気の噴射流量は全試験において同一であった。噴射ノズルおよび蒸着室内の温度は 180 °C であった。

【0071】

上下の噴射ノズルには、多孔式ノズルとスリット式ノズルをさまざまな組合わせで使用し、上部および下部ノズルにおけるノズル軸線の基材に対する角度（それぞれ図 1 の θ_1 および θ_2 ）も変化させた。ただし、 $\theta = 90^\circ$ である場合を除いて、各ノズルの傾きは基材の進行方向に対して逆向きであり、ノズルからの 2 つの噴射流が互いに交差するような配置であった。 TiCl_4 蒸気と水蒸気の混合から基材接触までの時間は、いずれも 1 秒以下であった。

【0072】

蒸着室を出た基材は、加熱炉を通過させて 400 °C で 60 分間加熱し、焼成を行った。得られた酸化チタン光触媒複合材は、ガラスクロスの各ガラス繊維に酸化チタン被膜を有していた。

【0073】

酸化チタン被膜の幅方向の成膜の均一性を評価するため、同じ幅の鏡面チタン板を基材として用いて、同じ条件で成膜を実施した。鏡面チタン板上に形成された酸化チタン被膜の厚みにより干渉色が変わることを利用して、被膜の幅方向の均一性を目視により、次のように評価した：

- ◎：均一性に優れる（干渉色が一樣）、
- ：ほぼ均一、
- △：やや不均一、
- ×：非常に不均一。

【0074】

粉体の付着の大小も、同様に鏡面チタン板上のサンプルの目視観察により評価した。

【0075】

光触媒活性は、ガラスクロス基材のサンプルを用いて、実施例 2 と同様のアルデヒド分解試験により評価した。使用した試験片は 40 mm 角に切断した正方形試験片であった。

【0076】

以上の試験結果を、上下のノズルの種類および多孔式ノズルのノズル間ピッチおよび配置角度（ θ_1 と θ_2 ）と共に、表 5 にまとめて示す。

【0077】

比較のため、従来法に準じて、水蒸気をノズルから噴射するのではなく、蒸着室内の雰囲気へ供給して蒸着を行った（試験 No. 13）。その結果も併せて表 5 に示す。

【0078】

【表 5】

試験 No.	上下のノズル形式) * (上段: TiCl_4) (下段: H_2O)	幅方向の 均一性	アルデヒド 分解速度 [ppm/min]	粉体 付着
1	多孔式 (P5) $\theta_1: 65^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	◎	4.2	小
2	多孔式 (P5) $\theta_1: 65^\circ$ 多孔式 (P5) $\theta_2: 20^\circ$	△	3.8	小
3	スリット式 $\theta_1: 65^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	×	2.5	小
4	スリット式 $\theta_1: 65^\circ$ 多孔式 (P5) $\theta_2: 20^\circ$	○	3	小
5	多孔式 (P5) $\theta_1: 90^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	◎	4.5	大
6	多孔式 (P5) $\theta_1: 80^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	◎	4.7	小
7	多孔式 (P5) $\theta_1: 60^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	◎	4	小
8	多孔式 (P5) $\theta_1: 30^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	◎	3	小
9	多孔式 (P5) $\theta_1: 20^\circ$ スリット式 $\theta_2: 10^\circ$	○	2	小
10	多孔式 (P2) $\theta_1: 65^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	△	3.5	小
11	多孔式 (P10) $\theta_1: 65^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	○	4	小
12	多孔式 (P20) $\theta_1: 65^\circ$ スリット式 $\theta_2: 20^\circ$	×	3.8	小
13	多孔式 (P10) $\theta_1: 65^\circ$ 雰囲気へ供給	×	0.5	小

*多孔式ノズルの例えば「(P5)」のPの次の数値は
ノズル間のピッチ (mm) を意味する。

表 5 からわかるように、試験 No. 13 の従来法では、幅方向の均一性が悪く、光触媒活性も非常に低かった。基材の搬送速度や TiCl_4 蒸気の噴射流量と噴射角度が他の例と同様であるにもかかわらず、結果が悪い理由としては、水蒸気を雰囲気へ供給したのでは、基材表面で $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比が好適な範囲に保たれず、過大または過小となって、均質な成膜が阻害されるためであると考えられる。

【0079】

これに対し、本発明に従って、 TiCl_4 蒸気と水蒸気の両方を噴射ノズルから噴射することによって、 $\text{H}_2\text{O}/\text{TiCl}_4$ モル比 0.5 とし、蒸気混合から基材接触までの時間を 1 秒以下と短くした試験 No. 1~12 では、試験 No. 13 に比べて、光触媒活性が著しく改善された。

【0080】

さらに、上部ノズルが多孔式ノズルで、下部ノズルがスリット式ノズルという好ましい組み合わせにすると、多孔式ノズルのノズル間ピッチが大きすぎるか、小さすぎる場合を除いて、幅方向の成膜均一性も著しく改善された。粉体の付着は、上段の多孔式ノズルの配置角度 (θ_1) が 90° になると多くなった。この上段ノズル角度が小さすぎると、幅方向の

均一性がやや低下した。

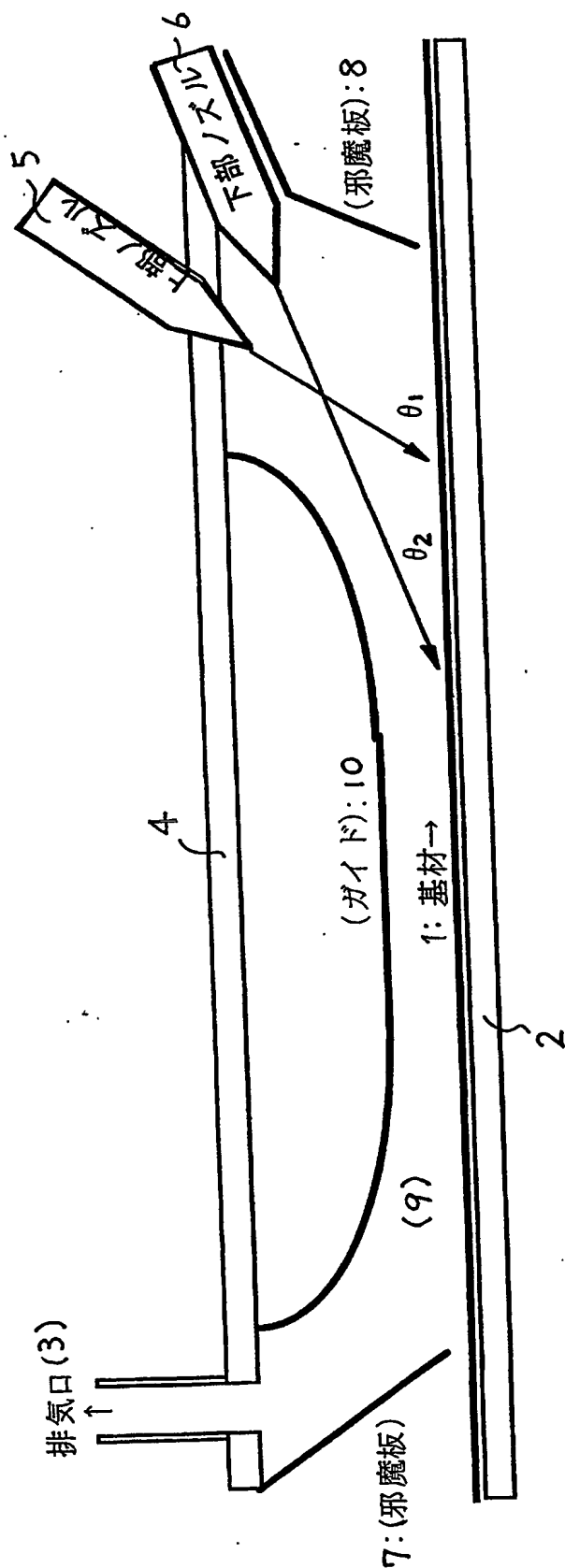
【図面の簡単な説明】

【 0 0 8 1 】

【図 1】 図 1 は、本発明に係る蒸着装置の 1 例を示す説明図である。

【書類名】 図面

【図 1】



【書類名】要約書

【要約】

【課題】 基材を移動させながら TiCl_4 蒸気と水蒸気の反応により基材表面に酸化チタン前駆体膜を連続的に形成した後、焼成して酸化チタン光触媒の被膜を形成する酸化チタン光触媒複合材の製造において、基材の幅方向において均一で、光触媒活性が高い酸化チタン被膜を良好な TiCl_4 利用率と高い成膜速度で成膜する。

【解決手段】 TiCl_4 蒸気と水蒸気を、それらの噴射流が基材に到着する前に交差することにより混合した後、混合蒸気を基材と接触させ、前記混合から基材との接触までの時間を3秒以内とする。 TiCl_4 蒸気は基材進行方向に対して逆向きに配置された多孔式ノズルから、水蒸気は、基材との交差角がより小さいスリット式ノズルから噴射することが好ましい。

【選択図】 図1

認定・付加情報

特許出願の番号	特願 2003-272936
受付番号	50301147584
書類名	特許願
担当官	第六担当上席 0095
作成日	平成15年 7月11日

<認定情報・付加情報>

【提出日】 平成15年 7月10日

特願 2 0 0 3 - 2 7 2 9 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号

[3 9 7 0 6 4 9 4 4]

1. 変更年月日

2 0 0 2 年 1 月 1 8 日

[変更理由]

名称変更

住 所

兵庫県尼崎市東浜町 1 番地

氏 名

住友チタニウム株式会社

特願 2 0 0 3 - 2 7 2 9 3 6

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [0 0 0 0 0 2 1 1 8]

1. 変更年月日 1 9 9 0 年 8 月 1 6 日

[変更理由] 新規登録

住 所 大阪府大阪市中央区北浜 4 丁目 5 番 3 3 号

氏 名 住友金属工業株式会社